

# JAPANESE UNEXAMINED PATENT PUBLICATION

## (A)

(11) Publication number : 09-212915

(43) Date of publication of application : 15.08.1997

(51) Int.Cl.

G11B 7/24

G11B 7/24

(21) Application no. 08-019648 (71) Applicant MITSUI TOATSU CHEM INC

(22) Date of filing : 06.02.1996 (72) Inventor MIYASHITA TAKEHIRO

: UMEHARA HIDEKI

FUKUDA SHIN

FUKUDA NOBUHIRO

(54) [Title of the Invention] Optical Recording Medium

(57) [Abstract]

[Means for Solution] An optical recording medium comprised of a substrate on which a light absorbing layer which contains an organic dye, a light reflecting layer, and a protective layer are successively stacked, said optical recording medium characterized in that the light reflecting layer is comprised of a thin metal layer and a silver reflecting layer.

[Effects] A high reliability optical recording medium excellent in light resistance and high temperature and high humidity resistance can be produced at a low cost.

[CLAIMS]

[Claim 1] An optical recording medium comprised of a substrate on which a light absorbing layer which contains an organic dye, a thin metal layer, a light reflecting layer, and a protective layer are successively stacked.

[Claim 2] An optical recording medium comprised of a substrate on which a light absorbing layer which contains an organic dye, a thin metal layer, a light reflecting layer, a metal layer, and a protective layer are successively stacked.

[Claim 3] An optical recording medium as set forth in claim 1 or 2, wherein the thin metal layer is a metal layer comprised of Ti, V, Cr, Cu, Zn, or W of a thickness of 0.1 nm to 5 nm.

[DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION]

[0001]

[Technical Field of the Invention] The present invention relates to a high reliability, inexpensive optical recording medium excellent in light resistance and high temperature and high humidity resistance.

[0002]

[Prior Art] Optical recording media such as compact disks have been widely used in the past as media for audio software, computer software, and electronic publishing due to their large storage capacity and high productivity as software packages. To produce conventional read only optical recording media such as compact disks, dies for transferring recordings to their transparent substrates are necessary. The cost per disk ends up becoming considerably high when producing about several hundred disks due to the costs of die fabrication.

[0003] In order to solve this problem, rather than produce recording disks through dies, optical recording media provided with recordable areas enabling direct recording on the disk, i.e., optical recording media able to be recorded by laser light known as "recordable compact disks" (hereinafter

referred to as "CD-Rs"), are being developed. Below, the explanation will be made with reference to the example of CD-Rs. CD-Rs can be recorded on and exhibit similar reflectivities as read only compact disks, so have the features that they can be recorded with information and can be played back and read by read only compact disk players and read only compact disk drives. Recordable optical recording media such as CD-Rs are usually produced by successively stacking on a transparent substrate a light absorbing layer including an organic dye, a light reflecting layer which consists of a metal, and a protective layer which consists of a UV curing resin.

[0004]

[Problems to be Solved by the Invention] In the already commercialized and marketed CD-Rs, to obtain a high reflectivity of at least 65% with respect to laser light of a wavelength of 780 nm for reading and to prevent a decline in reflectivity due to migration or chemical reaction of the light reflecting layer, gold, which has stability, or an alloy mainly comprised of gold is used as the light reflecting layer. Gold, however, is expensive, so becomes an obstacle when reducing manufacturing costs. On the other hand, when reducing manufacturing costs by using silver, aluminum, copper, or another metal having a reflectivity equivalent to gold or an alloy mainly comprised of the same for the light reflecting layer, a decline in reflectivity, increase in error, or other changes in the disk properties along with time easily occur due to migration or chemical reaction, so it was difficult to produce a high reliability CD-R able to withstand long term storage.

[0005] As opposed to this, to improve the corrosion resistance, it has been proposed to use a corrosion resistant alloy such as stainless steel, but most of these call for large amounts of additive ingredients for exhibiting the corrosion

resistance, so the reflectivity of the alloy becomes low. Moreover, since an anticorrosion mechanism forms a passive film on the surface of the alloy, when used as a reflective film, a decline in reflectivity was unavoidable. Further, when using gold, the reflectivity declines as the wavelength becomes shorter than the 780 nm wavelength of laser light currently being used for recording and reading. Therefore, in optical recording media of higher recording densities than the current CD-Rs, expected to be commercialized in the future, since it is expected that shorter wavelength recording and reading lasers will be used, use of gold for the reflecting layer will not necessarily be preferable. Use of a metal having a high reflectivity over the entire visible light area such as silver or aluminum for the reflecting layer will be preferable.

[0006]

[Means for Solving the Problem] The present invention was made in consideration of the above prior art and has as its object to inexpensive produce a recordable optical recording medium by using silver, which is less expensive than gold, as the light reflecting layer while maintaining a durability and reliability equivalent to an optical recording medium using high stability gold as the light reflecting layer and to provide an optical disk designed for high density recording by improving the light reflectivity in a broader wavelength range.

[0007] The present inventors engaged in intensive studies regarding the above problems and as a result discovered that by forming, in an optical recording medium comprised of a substrate on which a light absorbing layer which contains an organic dye and a silver reflecting layer are stacked, a metal layer comprised of Ti, V, Cr, Cu, Zn, or W of 0.1 nm to 5 nm thickness at the interface of the light absorbing layer and silver reflecting layer, it is possible to produce a recordable optical recording medium giving a high reflectivity in a broad

wavelength range and experiencing little decline in reflectivity and thereby completed the present invention.

[0008] Namely, the present invention relates to (1) an optical recording medium comprised of a substrate on which a light absorbing layer which contains an organic dye, a thin metal layer, a light reflecting layer, and a protective layer are successively stacked; (2) an optical recording medium comprised of a substrate on which a light absorbing layer which contains an organic dye, a thin metal layer, a light reflecting layer, a metal layer, and a protective layer are successively stacked, and (3) an optical recording medium as set forth in (1) or (2), wherein the thin metal layer is a metal layer comprised of Ti, V, Cr, Cu, Zn, or W of a thickness of 0.1 nm to 5 nm.

[0009]

[Embodiments of the Invention] Below, the optical recording medium according to the present invention will be explained in detail. The present invention is an optical recording medium comprised of a transparent substrate on which a light absorbing layer which contains an organic dye, a thin metal layer, and a silver reflecting layer are successively stacked.

[0010] As the material of the transparent substrate used for the present invention, in order to record and read a signal, a material with the high transparency of a refractive index to light of 1.4 to 1.6 or so, specifically, one with a value of light transmittance to visible light of 400 nm to 900 nm of 85% or more and little optical anisotropy is desirable. Specifically, a material with a high light transmittance to visible light such as a polyamide resin, a polycarbonate resin, a polymethyl methacrylate resin, a vinyl chloride resin, an amorphous polyolefin resin, or another plastic or glass can be suitably used. Among these, from the viewpoints of the strength of the substrate, ease of imparting guide grooves

or read only signals etc., and economy, an injection molded substrate made of an acrylic resin, polycarbonate resin, or polyolefin resin is desirable. In particular, a polycarbonate resin is desirable. These transparent substrates may be sheets or films, but normally ones of a thickness of 1 to 2 mm or so formed with concentric or spiral guide grooves or pits are used. These guide grooves or pits are preferably provided at the time of formation of the transparent substrates, but it is possible to provide them on the transparent substrates by coating a UV curing resin layer, stamping this by a stamper, then exposing the layer to UV light. When using the medium as an ordinary CD-R, the substrate is a disk shape of a thickness of about 1.2 mm and a diameter of about 80 to 130 mm provided at its center with a hole of a diameter of about 15 mm.

[0011] As the material of the light absorbing layer, organic dyes such as a phthalocyanine dye, naphthalocyanine dye, cyanine dye, polymethine dye, naphthoquinone dye, squarylium dye, croconium dye, azulenium dye, triarylamine dye, anthraquinone dye, metal-containing azo dye, dithiol metallic complex dye, India aniline metal complex dye, intermolecular CT dye, etc. are suitable. These are used alone or mixed in two or more types. The fact that these dye materials are usually used with an antidegradant, binder, etc. added is understood by a person skilled in the art. As the method of forming the light absorbing layer containing an organic dye, the method of dissolving the organic dye in an organic solvent and spin coating this on the transparent substrate directly or via another layer can be suitably used.

[0012] The fact that the thickness of the light absorbing layer is suitably selected according to the recording mode, the wavelength to be used, the optical constant of the reflecting layer, and the material of the light absorbing layer in

consideration of the record sensitivity and performance coefficient with respect to the power of the recording light such as the laser light used for recording will be easily understood by a person skilled in the art and normally is 10 nm to 5  $\mu$ m. The fact that adjustment is easily possible in spin coating by changing suitably the concentration of the solution of the organic dye dissolved in the organic solvent or the speed at the time of spin coating or, when using vapor deposition, changing suitably the vapor deposition time or the power at the time of vapor deposition will be understood by a person skilled in the art. Further, the light absorbing layer may be provided at one side of the transparent substrate or may be provided at both sides.

[0013] In the present invention, a light reflecting layer is formed on the light absorbing layer. The light reflecting layer may be formed directly or after formation of a light interference layer for the purpose of improving the recording characteristics. The light reflecting layer in the present invention consists of a metal layer and a silver reflecting layer. Hereafter, the explanation will be given of the light reflecting layer, that is, the silver reflecting layer, and metal layer in the present invention.

[0014] The methods of forming the silver reflecting layer and metal layer in the present invention include the wet method and dry method. The "wet method" is the general term for plating and is the method of causing precipitation of silver or metal from a solution to form a film. Giving a specific example, there is a silver mirror reaction. On the other hand, the "dry method" is the general term for vacuum film formation. Giving specific examples, it includes resistance heating vacuum deposition, electron beam heating vacuum deposition, ion plating, ion beam assist vacuum deposition, sputtering, etc.

[0015] In the present invention, when considering industrial processes such as washing off the plating solution at the time of manufacture, a vacuum film forming method is desirably used for formation of the silver reflecting layer and metal layer. Sputtering, which is excellent in metal adhesion, is the most desirable technique.

[0016] In vacuum deposition, the metal stock material is melted by an electron beam, resistance heating, induction heating, etc. and vapor pressure is raised to preferably not more than 0.1 mTorr (about 0.01 Pa) to cause vapor deposition on the substrate surface. In this case, it is also possible to introduce a gas such as argon at more than 0.1m Torr (about 0.01 Pa) and cause a high frequency or DC glow discharge.

[0017] In sputtering, DC magnetron sputtering, rf magnetron sputtering, ion beam sputtering, ECR sputtering, conventional rf sputtering, conventional DC sputtering, etc. can be used. In sputtering, for the stock material, it is sufficient to use a plate-shaped target of silver or metal. For the sputtering gas, helium, neon, argon, krypton, xenon, etc. can be used. Preferably, argon is used. The purity of the gas is preferably at least 99%, but 99.5% is more preferable.

[0018] The thickness of the silver reflecting layer is preferably 70 nm to 300 nm, more preferably 100 nm to 200 nm. If a too thin less than 70 nm, the thickness of the silver is not sufficient, so light will pass through and the reflectivity will decline. On the other hand, even if the thickness is made more than 300 nm or too thick, the reflectivity will not rise and saturation will be exhibited. This is not desirable in terms of the efficient utilization of resources and manufacturing costs.

[0019] The silver reflecting layer may include, to an extent not impairing its function, gold, copper, nickel, iron, cobalt, tungsten, molybdenum, tantalum, chromium, indium, manganese,



titanium, aluminum, or other metal impurities.

[0020] The thickness in the present invention is measured by a contact stylus roughness meter, repeat reflective interferometer, microbalance, quartz resonator method, etc. With the quartz resonator method, the thickness can be measured during film formation, so this is suitable for obtaining the desired thickness. Moreover, there is the method of setting the conditions of film formation beforehand, forming the film on the sample substrate, investigating the relationship between the film formation time and thickness, then controlling the film by the film formation time.

[0021] The present invention is characterized by introducing a metal layer of an amount effective for preventing a decline in the light reflectivity due to migration or a chemical reaction of the silver between the organic dye and silver reflecting layer. The "metal layer" in the present invention is an extremely thin metal layer of an amount effective for preventing a decline in the light reflectivity.

[0022] As the metal used for the metal layer, Mg, Al, Si, Be, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Cd, In, Sn, Sb, Te, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Ti, Pb, Bi, Po, U, etc. may be mentioned.

Among these Ti, V, Cr, Cu, Zn, and W are preferable. Note that these may be used alone or in combinations of a plurality of metals for a mixed metal layer.

[0023] The thickness of the metal layer is preferably not less than 0.1 nm and not more than 5 nm, more preferably not less than 0.1 nm and not more than 2 nm. If the metal layer is a too thin less than 0.1 nm, it is not possible to obtain a sufficient light reflectivity after the endurance tests. Further, if the metal layer is a too thin more than 5 nm, the initial light reflectivity (reflectivity at time of

production) falls and it is difficult to obtain the function as an optical recording medium of the present invention. Note that the sufficient light reflectivity spoken of here means a reflectivity of at least 90% of the reflectivity before the endurance tests when using only a silver reflecting layer, not using a metal layer, for the reflecting layer.

[0024] Here, since the thickness of the metal layer is extremely thin, it is difficult to directly find the actual thickness from a sample after film formation. Therefore, the film formation conditions were set in advance, a film was grown on the sample substrate to a thickness of an extent where the thickness could be directly measured, the relationship between the film formation time and the thickness was investigated, then the thickness at a shorter film formation time was estimated. Further, the thickness obtained by the quartz resonator method was used as it was. These may differ from the actual thickness, so can be called estimated thicknesses.

[0025] What is important here is the following two points. First, the metal film must not be formed so thick that a sufficient light reflection can no longer be obtained. Second, a metal effective with respect to a humidity and heat resistance test, a light irradiation test, or other endurance tests should be interposed between the light recording layer including the organic dye and the silver reflecting layer.

[0026] In reality, since the metal layer is extremely thin, it does not exist as a sufficiently continuous film (continuous layer) and rather may be considered to be discontinuous like an island-structure, but even so a sufficient effect is exhibited. Here, this will also be expressed as a "film (layer)".

[0027] Since the metal layer is extremely thin, it is extremely unstable. Therefore, even in continuous production in a vacuum, it is easily deduced that part or almost all undergoes oxidation

etc. Further, the metal layer is extremely thin compared with the silver reflecting layer, so a clear layer structure is not obtained and the metal layer may also exist as a mixed layer with part of the surface of the silver. The metal layer and silver reflecting layer are formed on the light absorbing layer directly or via another layer.

[0028] Further, another metal layer may be interposed between the light reflecting layer and the protective layer. This metal layer may basically be formed thin in accordance with the above-mentioned metal layer. Note that this metal layer may also be formed thicker than the above.

[0029] As the protective layer formed on the silver reflecting layer or metal layer, an acrylic UV curing resin or other hard material is preferably used. Normally, this is formed by coating the light reflecting layer directly or via another layer by spin coating to a thickness of 2 to 20  $\mu\text{m}$ , then curing by UV irradiation.

[0030] Further, in accordance with need, coating the interface of the organic dye and metal layer, the interface of the protective layer and silver reflecting layer, and the interface of the protective layer and metal layer with a surface treatment agent for the purpose of prevention of a reaction with the existing silver or prevention of migration of silver so as to prevent a decline in the reflectivity of the silver does not inhibit the working of the present invention in any way.

[0031] The optical recording medium produced in the above way preferably has a reflectivity of light at 770 to 830 nm of at least 65% before and after the endurance tests. A current CD-R preferably has a reflectivity at 780 nm of at least 65% before and after the endurance tests. Further, an optical recording medium designed for higher density using a laser light of a wavelength shorter than the 780 nm laser light used for current CD-Rs preferably has a reflectivity which does

not change more than 10%, preferably not more than 5%, before and after the endurance tests.

[0032] The "endurance tests" in the present invention is for example a 500 hour humidity and temperature resistance test at a humidity of 85% and a temperature of 85EC and a 100 hour light resistance test of irradiation of simulated light of five times the energy of sunlight (5 suns).

[0033]

[Examples]

[Example 1] As the transparent substrate, a polycarbonate substrate with a diameter 120 mm and a thickness of 1.2 mm provided with a spiral tracking groove for a recordable compact disk was used. For the light absorbing layer, a phthalocyanine dye, i.e., a 3.5 wt% dimethyl cyclohexane solution of Pd-phthalocyanine having one 1-isopropyl-isoamyloxy group at each  $\alpha$ -position of the four benzene rings which constitute phthalocyanine, was spin coated on a polycarbonate resin substrate (disk of diameter of 120 mm and thickness of 1.2 mm) provided with a guide groove at 2000 rpm, then dried at 70°C for 2 hours to form a light absorbing layer of 100 nm thickness.

[0034] This recording layer had formed on it a titanium metal layer of 3 nm by attaching a titanium target to a Balzars sputtering apparatus (CDI-900). Subsequently, the titanium metal layer had formed on it a silver reflecting layer to 100 nm by attaching a silver target to the Balzars sputtering apparatus (CDI-900). In this manner, a light reflecting layer which consists of a titanium metal layer and a silver reflecting layer was formed. This light reflecting layer was spin coated with a UV curing resin SD-17 (made by Dainippon Ink and Chemicals), then irradiated with ultraviolet light to form a protective layer of 6  $\mu$ m and thereby produce the optical

recording medium.

[0035] The optical recording medium was recorded with an EFM signal by a linear velocity of 2.8 m/s and a laser power of 9.5 mW using a Philips writer (CDD-521) carrying a 780 nm semiconductor laser head. The obtained optical recording medium was subjected to a high temperature and high humidity test for 500 hours under conditions of a temperature of 85°C and a humidity of 85% and was subjected to a light irradiation test of 5 suns (500 mW/cm<sup>2</sup>) at 60°C for 100 hours and measured for the change in the reflectivity and C1 error before and after the tests. As a result, just a slight decline in reflectivity and increase in C1 error were seen both after the high temperature and high humidity test and after the light irradiation test. The results are shown in Table 1.

[0036] [Example 2] Except for using tungsten of 3 nm for the metal layer, the same procedure was followed as in Example 1 to produce an optical recording medium. Furthermore, this optical recording medium was evaluated in the same way as Example 1, whereupon only a slight decline in the reflectivity and increase in the C1 error were seen. The results are shown in Table 1.

[0037] [Example 3] Except for using copper of 3 nm for the metal layer, the same procedure was followed as in Example 1 to produce an optical recording medium. Furthermore, this optical recording medium was evaluated in the same way as Example 1, whereupon only a slight decline in the reflectivity and increase in the C1 error were seen. The results are shown in Table 1.

[0038] [Comparative Example 1] Except for not forming a metal layer and making the light reflecting layer only a silver reflecting layer, the same procedure was followed as in Example 1 to produce an optical recording medium. Furthermore, this optical recording medium was evaluated in the same way as

Example 1, whereupon a remarkable decline in the reflectivity and a large increase in the C1 error were seen. The results are shown in Table 1.

[0039] [Comparative Example 2] Except for using titanium of a thickness of 20 nm for the metal layer, the same procedure was followed as in Example 1 to produce an optical recording medium. Furthermore, this optical recording medium was evaluated in the same way as Example 1, whereupon the reflectivity did not reach 65% and did not satisfy the specifications of present CD-Rs.

[0040]

[Table 1]

Table 1

	Reflectivity			C1 error		
	Initial value	After light irradiation test	After humidity /heat resistance test	Initial value	After light irradiation test	After humidity /heat resistance test
Ex. 1	71	69	68	3	10	12
Ex. 2	72	69	68	2	5	15
Ex. 3	73	68	69	2	6	18
Comp. Ex. 1	75	65	63	3	188	179
Comp. Ex. 2	58	-	-	-	-	-

[0041]

[Effect of the Invention] As clear from the examples and comparative examples, according to the present invention, a high reliability optical recording medium which is excellent in durability can be produced without using the gold which had been used for conventional light reflecting layers and

so the present invention is extremely useful in industry.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-212915

(43) 公開日 平成9年(1997)8月15日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 1 1 B 7/24	5 3 8	8721-5D	G 1 1 B 7/24	5 3 8 D
	5 3 4	8721-5D		5 3 4 J

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平8-19648	(71) 出願人	000003126 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
(22) 出願日	平成8年(1996)2月6日	(72) 発明者	宮下 武博 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井 東圧化学株式会社内
		(72) 発明者	梅原 英樹 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井 東圧化学株式会社内
		(72) 発明者	福田 伸 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井 東圧化学株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光記録媒体

(57) 【要約】

【解決手段】 透明基板上に有機色素を含有する光吸収層、光反射層および保護層を順次積層してなる光記録媒体において、光反射層が薄い金属層および銀反射層からなることを特徴とする光記録媒体。

【効果】 耐光性、耐高温・高湿性に優れる高信頼性光記録媒体が低コストで生産可能となる。

**【特許請求の範囲】**

【請求項 1】 透明基板上に有機色素を含有する光吸収層、薄い金属層、銀反射層および保護層を順次積層してなる光記録媒体。

【請求項 2】 透明基板上に有機色素を含有する光吸収層、薄い金属層、銀反射層、金属層および保護層を順次積層してなる光記録媒体。

【請求項 3】 薄い金属層が膜厚 0.1 nm～5 nm の Ti、V、Cr、Cu、Zn、または W からなる金属層である請求項 1 または 2 記載の光記録媒体。

**【発明の詳細な説明】**

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は耐光性、耐高温・高湿性に優れる高信頼性かつ安価な光記録媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】 コンパクトディスクで代表される光記録媒体は、記録容量が大きく、ソフトウェアパッケージとしての生産性が高いことから、従来、オーディオソフト、コンピューターソフト、電子出版の媒体として広く用いられている。従来のコンパクトディスクで代表されるような読みだし専用の光記録媒体を作製するには、その透明基板上に記録を転写するための金型が必要である。しかしながら、その金型を作製するコストが高いために、数百枚程度のディスク作製に際してはディスク一枚当たりのコストが相当高くなってしまふ。

【0003】 この問題を解決するために、金型を介して記録ディスクの作製を行うのではなく、ディスクに直接記録することのできる記録可能領域を備える光記録媒体、即ち、コンパクトディスクレコーダブル（以下、CD-R）等として知られるレーザー光による記録可能な光記録媒体が開発されている。以下、CD-R を例として説明を行う。CD-R は記録可能であるとともに、再生専用コンパクトディスクと同等な反射率を有するので、情報を記録可能であるとともに、再生専用コンパクトディスクプレーヤーや読みだし専用コンパクトディスクドライブにより再生、読みだし可能であるという特徴を持つ。通常、CD-R で代表されるような記録可能な光記録媒体は、透明基板上に、有機色素からなる光吸収層、金属からなる光反射層、および紫外線硬化樹脂からなる保護層を順次積層することにより作製される。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 既に実用化、市販されている CD-R においては、読み出し用の 780 nm の波長のレーザー光に対する 65% 以上の高反射率得ること、ならびに、光反射層のマイグレーションや化学反応に基づく反射率の低下を防止するために、光反射層として安定性を有する金および金を主成分として合金が使用されているが、金は高価であるために製造コスト削減を行う上での障害となっている。一方、製造コスト削減のために、金と同等な反射率を有する銀、アルミニウム、

銅などの金属およびこれらを主成分とする合金を光反射層として用いた場合には、マイグレーションや化学反応に基づく反射率の低下やエラーの増加などのディスク特性の経時変化を生じやすいため、長期の保存に耐え得るような高信頼性の CD-R の作製は困難であった。

【0005】 これに対して、耐食性向上のためにステンレス鋼などのような耐食性の合金を用いることが提案されているがこれらの、多くは耐食性を発揮するために必要な添加成分が多量となるために、合金の反射率が低く成ってしまうので、また、防食機構が合金の表面に不導体皮膜を形成させるものであるため、反射膜として用いた場合、反射率の低下は避けられなかった。さらに、金を用いた場合には、現在、記録ならびに読み出しに用いられていレーザー光の波長 780 nm より短波長となるに従って反射率が低下する。そのため、将来実用化が予想される、現行 CD-R より、より記録密度の高い光記録媒体においては、現在より、より短波長の記録および読みだし用のレーザーが用いられることが予想されるために、反射層として金を用いることは必ずしも好ましいことではなく、銀やアルミニウムのように可視光領域の全域に渡って高い反射率を有する金属を反射層として用いることが好ましい。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は、上記従来技術を鑑みて発明されたものであり、高安定性を有する金を光反射層として用いた光記録媒体と同等の耐久性および信頼性を保持しつつ、金より安価な銀を光反射層として使用することを可能とすることにより、記録可能光記録媒体を安価に製造するとともに、より広い波長範囲での光反射率を向上させることにより高密度記録に対応した光ディスクを提供することを目的とする。

【0007】 本発明者らは上記問題について鋭意検討を重ねたところ、透明基板上に有機色素を含有する光吸収層、銀反射層からなる光記録媒体において、光吸収層と銀反射層の界面に膜厚 0.1 nm～5 nm の Ti、V、Cr、Cu、Zn、または W からなる金属層を形成することにより、広波長範囲で高い反射率が得られかつ反射率低下の少ない記録可能光記録媒体が作製可能であることを見出し本発明を完成するに至った。

【0008】 すなわち、本発明は、（1）透明基板上に有機色素を含有する光吸収層、薄い金属層、銀反射層および保護層を順次積層してなる光記録媒体、（2）透明基板上に有機色素を含有する光吸収層、薄い金属層、銀反射層、金属層および保護層を順次積層してなる光記録媒体、（3）薄い金属層が膜厚 0.1 nm～5 nm の Ti、V、Cr、Cu、Zn、または W からなる金属層である（1）または（2）の光記録媒体に関するものである。

【0009】

【発明の実施の形態】 以下、本発明による光記録媒体に

ついて詳細に説明する。本発明は、透明基板上に有機色素を含有する光吸収層、薄い金属層、銀反射層を順次積層してなる光記録媒体である。

【0010】本発明に用いる透明基板の材質としては、信号の記録や読み出しを行うために、光に対する屈折率が1.4～1.6程度の透明度の高い材質、具体的には、例えば、400nm～900nmの可視光に対する光透過率の値が85%以上であり、光学異方性の少ないものが好ましい。具体的には、ポリアミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリメタクリル酸メチル系樹脂塩化ビニル系樹脂、非晶質ポリオレフィン系樹脂等のプラスチック、あるいはガラスのように可視光に対する光透過率の高い材料を好適に用いることができる。これらの中で、基板の強度、案内溝や再生専用信号などの付与のしやすさ、経済性の点からアクリル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリオレフィン系樹脂の射出成型基板が好ましく、とりわけ、ポリカーボネート系樹脂が好ましい。これらの透明基板は板状でもフィルム上でも良いが、通常、厚み1～2mm程度で、同心円上あるいは螺旋状に案内溝やピットを形成したものが用いられる。これらの案内溝やピットは、透明基板の成型時に設けることが好ましいが、透明基板上に、紫外線硬化樹脂層を塗布しスタンパーと重ね合わせて紫外線露光を行うことによっても設けることができる。通常のCD-Rとして用いる場合には、厚さは1.2mm程度、直径80～130mm程度の円盤状であり、中央に直径15mm程度の穴が開いている。

【0011】光吸収層の材質としては、有機色素であるフタロシアニン系色素、ナフタロシアニン系色素、シアニン系色素、ポリメチン系色素、ナフトキノ系色素、スクアリウム系色素、クロコニウム系色素、アズレニウム系色素、トリアリールアミン色素、アントラキノン系色素、含金属アゾ系色素、ジチオール金属錯体系色素、インドアニリン金属錯体色素、分子間型CT色素等が好適であり、これらの色素を単独あるいは、2種類以上を混合して用いる。通常は、これらの色素材料に、劣化防止剤、バインダー等を添加して用いられることは当業者の理解するところである。有機色素を含有する光吸収層の形成方法としては、有機色素を有機溶媒に溶解し、透明基板上に直接あるいは他の層を介してスピンコートする方法を好適に用いることができる。

【0012】光吸収層の膜厚は、記録に用いるレーザー光などの記録光のパワーに対する記録感度、性能係数を考慮して、記録モード、使用する波長、反射層の光学定数、光吸収層の材質に応じて適宜選択されることは当業者の容易に理解するところであり、通常は、10nm～5μmである。スピンコートにおいては有機色素を有機溶媒に溶解した液の濃度やスピンコート時の回転数等を適宜変更することにより、また、蒸着法を用いる場合には蒸着時間や蒸着時のパワーを適宜変更することにより

容易に調整可能であることは、当業者の理解するところである。また、光吸収層は、透明基板の片面に設けても両面に設けても良い。

【0013】本発明においては光吸収層の上に光反射層を形成するが、光反射層は直接、あるいは、記録特性を向上させるなどの目的のために光干渉層を形成した後に光反射層を形成することができる。本発明における光反射層は、金属層および銀反射層からなる。以下、本発明における光反射層である銀反射層および金属層について説明する。

【0014】本発明における銀反射層および金属層の形成法は、湿式法および乾式法がある。湿式法とはメッキ法の総称であり、溶液から銀または金属を析出させ膜を形成する方法である。具体例を挙げるとすれば、銀鏡反応等がある。一方、乾式法とは、真空成膜法の総称であり、具体的に例示するとすれば、抵抗加熱式真空蒸着法、電子ビーム加熱式真空蒸着法、イオンプレーティング法、イオンビームアシスト真空蒸着法、スパッタ法等がある。

【0015】本発明においては製造時におけるめっき液の洗浄などを工業的プロセスを考慮した場合、真空成膜法が銀反射層および金属層の形成に用いるに好ましい手法であり、金属の密着性に優れるスパッタ法がもっとも好ましい手法である。

【0016】真空蒸着法では銀または金属の原材料を電子ビーム、抵抗加熱、誘導加熱等で熔融させ、蒸気圧を上昇させ、好ましくは0.1mTorr（約0.01Pa）以下で基材表面に蒸着させる。この際に、アルゴン等のガスを0.1mTorr（約0.01Pa）以上導入させ、高周波もしくは直流のグロー放電を起こしてもよい。

【0017】スパッタ法では、DCマグネトロンスパッタ法、rfマグネトロンスパッタ法、イオンビームスパッタ法、ECRスパッタ法、コンベンショナルrfスパッタ法、コンベンショナルDCスパッタ法等を使用し得る。スパッタ法においては、原材料は銀または金属の板状のターゲットを用いればよく、スパッタガスには、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノン等を使用し得るが、好ましくはアルゴンが用いられる。ガスの純度は、99%以上が好ましいが、より好ましくは99.5%以上である。

【0018】銀反射層の厚さは、70nm～300nmが好ましく、より好ましくは100nm～200nmである。70nmよりあまり薄いと、銀の膜厚が十分でないために、透過する光が存在し、反射率が低下する。一方、膜厚を300nmを越えてあまり厚くしても反射率は上昇せず、飽和傾向を示す上に、資源の有効利用ならびに製造コスト上好ましくない。

【0019】銀反射層には、性能に害を及ぼさない程度の、金、銅、ニッケル、鉄、コバルト、タンゲステン、

モリブデン、タンタル、クロム、インジウム、マンガ  
ン、チタン、アルミ等の金属不純物が含まれてもよい。

【0020】本発明において膜厚の測定は、触針粗さ  
計、繰返し反射干渉計、マイクロバランス、水晶振動  
子法等があるが、水晶振動子法では成膜中に膜厚が測定  
可能なので所望の膜厚を得るのに適している。また、前  
もって成膜の条件を定めておき、試料基材上に成膜を行  
い、成膜時間と膜厚の関係を調べた上で、成膜時間によ  
り膜を制御する方法もある。

【0021】本発明においては、有機色素と銀反射層の  
間に銀のマイグレーションや化学反応による光反射率の  
低下を防止するのに有効な量の金属層を存在せしめるこ  
とを特徴とする。本発明における金属層とは、非常に薄  
くかつ光反射率の低下防止するのに有効な量を有する金  
属層のことである。

【0022】金属層に用いられる金属としては、Mg、  
Al、Si、Be、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、As、  
Se、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Cd、In、Sn、Sb、Te、Ba、La、  
Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Hf、Ta、W、Re、Os、  
Ir、Pt、Au、Tl、Pb、Bi、Po、U等があげられる。なかでもTi、V、Cr、Cu、Zn、Wが  
好ましい。なお、これらは単独でまたは複数の金属を組  
み合わせて混合金属層として使用してもよい。

【0023】金属層の膜厚は、0.1nm以上5nm以  
下が好ましく、より好ましくは0.1nm以上2nm以  
下である。金属層があまり薄く0.1nm未満では耐久  
試験後に十分な光反射率を得ることができない。また金  
属層が5nmよりあまり厚い場合には初期反射率（製作  
時の反射率）が低下し、本発明の光記録媒体としての機  
能の発揮が困難である。なお、ここで言う十分な光反射  
率とは、金属層を用いず銀反射層のみを反射層に用いた  
場合の耐久試験前の反射率の90%以上の反射率を有す  
ることを言う。

【0024】ここで金属層の膜厚は非常に薄いために、  
成膜後のサンプルから直接実際の膜厚（実膜厚）を求め  
ることは困難である。そこで前もって成膜の条件を定め  
ておき、試料基材上に直接膜厚が測定できる程度の厚み  
まで成膜を行い、成膜時間と膜厚の関係を調べた上で、  
より短時間の成膜時間における膜厚を推定した。また、  
水晶振動子法によって得られる膜厚をそのまま用いた。  
これらは実膜厚とは異なりうることから推定膜厚と言え  
る。

【0025】ここで重要であるのは、以下の2点であ  
る。1つには、十分な光反射が得られなくなるほど金属  
層を厚く成膜してはならないこと。2つには、耐湿熱試  
験や光照射試験等の耐久試験に対して有効な金属を有機  
色素を含有する光記録層と銀反射層の間に存在せしめる

ことである。

【0026】現実には金属層は非常に薄いことから十分  
な連続膜（連続層）として存在せず、むしろ島状構造の  
ような不連続であるとも考えられるが、これでも充分効  
果を奏する。ここではこのようなものも膜（層）として  
表現した。

【0027】金属層は非常に薄いことから、非常に不安  
定である。そのために、真空中で連続製造を行った際  
にも、一部もしくはそのほとんどが酸化等を起こすこと  
は容易に推測され、また、金属層は銀反射層と比較して  
非常に薄いことから、明確な層構造は取らず、銀の表面  
の一部との混合層として存在していてもよい。これらの金  
属層および銀反射層は、光吸収層上に直接または他の層  
を介して形成される。

【0028】また、光反射層と保護層の間にもさらに金  
属層を存在せしめてもよい。この金属層は基本的に上に  
述べた金属層に準じて薄く形成すればよい。なお、この  
金属層は上記より厚く形成してもよい。

【0029】銀反射層あるいは金属層上に形成する保護  
層としては、アクリル系の紫外線硬化樹脂等の硬質性  
の材料が用いるに好適な材料であり、通常、光反射層上  
に直接あるいは他の層を介してスピンコート法により2  
~20μmの厚さに塗布した後に、紫外線照射により硬化  
させて形成される。

【0030】さらに必要に応じて、有機色素と金属層の  
界面、保護層と銀反射層の界面、保護層と金属層の界面  
に、既存の銀の反応防止あるいは銀のマイグレーション  
防止により銀の反射率の低下防止を目的とする表面処理  
剤を塗布することは本発明の実施を何等妨げるものでは  
ない。

【0031】以上のようにして作製された光記録媒体に  
ついては770~830nmにおける光の反射率が、耐久  
試験前後において65%以上であることが好ましい。  
耐久試験前後における現行のCD-Rについては780  
nmの反射率が65%以上が好ましい。更に、現行CD  
-Rに用いられる780nmのレーザー光より短波長の  
レーザー光を用いて高密度化を目指した光記録媒体にお  
いては、耐久試験後に反射率が10%以上、好ましくは  
5%以上変化しないことが好ましい。

【0032】本発明における耐久試験とは、例えば、湿  
度85%、温度85℃における500時間の耐湿熱試  
験、および、疑似太陽光の5倍のエネルギー量の光（5  
sun）照射下100時間の耐光試験である。

【0033】

【実施例】

【実施例1】透明基板として記録可能コンパクトディス  
ク用に周期的に蛇行したトラッキング溝を設けた直径1  
20mm、厚さ1.2mmのポリカーボネート基板を用  
いた。光吸収層には、フタロシアニン系色素、すなわ  
ち、フタロシアニンを構成する4つのベンゼン環のそれ

その $\alpha$ 位に1つの1-イソプロピル-イソアミルオキシ基を有するPd・フタロシアニンの3.5重量%ジメチルシクロヘキサン溶液を、案内溝をもつポリカーボネート樹脂基板（直径120mm $\phi$ 、厚さ1.2mmの円盤）に2000rpmでスピンコートし、70℃で2時間乾燥して100nmの膜厚の光吸収層を形成した。

【0034】この記録層上にバルザース社製スパッタリング装置（CD1-900）に、チタンターゲットを取り付け、チタン金属層を3nm形成した。次いで、チタン金属層上にバルザース社製スパッタリング装置（CD1-900）に、銀ターゲットを取り付け、銀反射層を100nm形成した。以上のごとくして、チタン金属層および銀反射層からなる光反射層を形成した。この光反射層の上に紫外線硬化樹脂SD-17（大日本インキ化学工業製）をスピンコートした後、紫外線を照射して厚さ6 $\mu$ mの保護層を形成し、光記録媒体を作製した。

【0035】この光記録媒体を780nm半導体レーザーヘッドを搭載したフィリップス社製ライター（CDD-521）を用いて、線速度2.8m/s、レーザーパワー9.5mWでEFM信号を記録した。得られた光記録媒体について、温度85℃、湿度85%の条件で500時間の高温高湿試験を行い、また、5sun（500mW/cm<sup>2</sup>）の光照射試験を60℃で100時間行い、試験前後での反射率およびC1エラーの変化を測定した。その結果、高温高湿試験後においても、光照射試

験後においても、わずかな反射率の低下とC1エラーの増加が見られただけであった。その結果を表1に示す。

【0036】〔実施例2〕金属層にタングステン3nmを使用した以外は実施例1と同様の手順で光記録媒体を作製した。さらに、この光記録媒体を実施例1と同様に評価したところ、わずかな反射率の低下とC1エラーの増加が見られただけであった。その結果を表1に示す。

【0037】〔実施例3〕金属層に銅3nmを使用した以外は実施例1と同様の手順で光記録媒体を作製した。さらに、この光記録媒体を実施例1と同様に評価したところ、わずかな反射率の低下とC1エラーの増加が見られただけであった。その結果を表1に示す。

【0038】〔比較例1〕金属層の成膜を行わず光反射層を銀反射層のみとしたこと以外は、実施例1と同様にして光記録媒体を作製した。さらに、この光記録媒体を実施例1と同様に評価したところ、反射率の著しい低下とC1エラーの大幅な増加が見られた。その結果を表1に示す。

【0039】〔比較例2〕金属層にチタンを20nmと厚いものを使用した以外は実施例1と同様の手順で光記録媒体を作製した。さらに、この光記録媒体を実施例1と同様に評価したところ、反射率は65%に満たず現行CD-Rの規格を満たさなかった。

【0040】

【表1】

表1

	反射率			C1エラー		
	初期値	光照射 試験後	耐湿熱 試験後	初期値	光照射 試験後	耐湿熱 試験後
実施例1	71	69	68	3	10	12
実施例2	72	69	68	2	5	15
実施例3	73	68	69	2	6	18
比較例1	75	65	63	3	188	179
比較例2	58	—	—	—	—	—

【0041】

【発明の効果】実施例および比較例より明らかなように、本発明により従来光反射層に用いてきた金を用いる

ことなく、耐久性に優れる高信頼性光記録媒体が低コストで製造可能となり、工業上非常に有用な発明である。

フロントページの続き

(72)発明者 福田 信弘  
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井  
東圧化学株式会社内